

ESTUDIO DE RELAJACIONES TÉRMICAS EN BIOPOLÍMEROS

J.B. González Campos, E. Prokhorov, A. Mendoza-Galván y J.G. Luna Bárcenas*

Cinvestav-Querétaro, Libramiento norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro., 76230, México. gluna@gro.cinvestav.mx.

Películas de quitina y quitosano fueron analizadas mediante espectroscopia de impedancia eléctrica desde 25°C a 250°C en el intervalo de frecuencia de 10^2 a 10^7 Hz. Nuestros resultados muestran la existencia de una relajación tipo α , que en algunos polímeros amorfos se ha relacionado con la temperatura de transición vítrea (T_g). La aplicación de la teoría de Vogel-Fulcher-Tamann-Hess nos permite asignar una T_g para el quitosano de 65°C y para la quitina de 57°C. Debido a la naturaleza hidrofílica de la quitina y quitosano, se origina otra transición térmica denominada β -wet, la cual puede ser atribuida a un rearrreglo molecular de las regiones biopolímero-agua. Nuestras observaciones indican que cuando el contenido de agua en los biopolímeros es mayor a 1%, se exhibe una combinación de la transición beta-wet y una relajación α , la cual puede ser relacionada con la T_g . Por otro lado, en muestras secas, es posible apreciar la relajación σ la cual se origina con el movimiento de iones en la estructura desordenada del biopolímero. Estudios independientes de elipsometría realizados en nuestro grupo de investigación soportan las anteriores observaciones.

Introducción

El conocimiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) es de gran importancia en el procesamiento y aplicaciones de los biomateriales. Actualmente existe una gran controversia sobre la existencia de una T_g en quitina y quitosano. Desafortunadamente las mediciones típicas de la T_g por DSC ó DMA producen resultados contradictorios [1], de tal manera que a la fecha, no existen mediciones confiables sobre la existencia o no de la T_g , y su relación con las relajaciones térmicas del tipo α , β ó σ no está entendida. Por todo lo anterior, y debido a que estos biomateriales poseen una gran cantidad de grupos bipolares, la espectroscopia de impedancia eléctrica representa una técnica viable y de gran sensibilidad para analizar las fluctuaciones dipolares en un intervalo de temperatura y frecuencia apropiados. El presente estudio pretende dilucidar, mediante esta técnica, los mecanismos moleculares relacionados a las relajaciones térmicas de quitina y quitosano y proponer la relación de estas relajaciones con la temperatura de transición vítrea.

Sección Experimental

Preparación de películas de quitina y quitosano. Quitina (Sigma-Aldrich Grado práctico) con 96% de grado de acetilación, hexafluoroisopropanol (HFIP, Sigma-Aldrich, <99% de pureza) es utilizado como disolvente para la elaboración de películas de quitina. Quitosano ($M_w=150,000$ g/gmol) con 1.2% de cenizas y 82% de grado de desacetilación (Fluka) y ácido acético (J.T. Baker) fueron usados en la preparación de películas.

Las películas de quitina y quitosano se prepararon por el método de *solvent cast*, empleando HFIP como solvente para quitina y ácido acético acuoso para quitosano. Se obtienen películas 30 μ m de espesor. Las películas de quitosano obtenidas por este procedimiento están en la forma no neutralizada con el grupo lateral amino protonado. Las películas son neutralizadas en una solución de NaOH (0.1M) durante 10 min y son lavadas con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Una vez realizado este procedimiento las películas son secadas a 37°C bajo vacío por 24 horas.

Espectroscopía de Impedancia Eléctrica.

Previo a las mediciones de impedancia eléctrica, se depositan contactos de oro empleando la técnica sputtering (Plasma Science Inc). Los espectros de impedancia eléctrica de películas delgadas de quitina y quitosano, se obtienen empleando un analizador de impedancia Agilent (100 Hz a 110MHz) y un analizador de impedancia SI1260

Schlumberger (0.1 MHz a 1 MHz). Las mediciones se realizan en el rango de temperatura de 25°C a 250°C con ayuda de un controlador Watlow serie 982y los datos obtenidos son procesados con el software ZView^R versión 2.2.

El ajuste de la permitividad compleja, para todas las muestras analizadas, se llevo a cabo empleando la relación empírica propuesta por Cole-Cole[2]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]} \quad (1)$$

donde ε_s y ε_∞ son las frecuencias limitantes baja y alta de la parte real de la permitividad dieléctrica respectivamente, τ -el tiempo de relajación promedio, α -CPE-power. The CPE (elemento de fase constante) es una función empírica de la impedancia con impedancia $Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha}$ (donde A es el CPE constante, α es el CPE-power y $\omega=2\pi f$).

Para quitina húmeda como seca, en el intervalo de temperatura de 80-180°C tanto la conductividad como el tiempo de relajación (calculado con la relación Cole-Cole) presentan un comportamiento tipo Arrhenius y los parámetros son calculados a partir de las siguientes expresiones:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a\sigma}}{RT}\right) \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{a\tau}}{RT}\right) \quad (2)$$

donde T es la temperatura, σ_0 y τ_0 — factores pre-exponenciales, $E_{a\sigma}$ y $E_{a\tau}$ son la energía de activación de la conductividad y tiempo de relajación respectivamente, y R - la constante universal de los gases.

En quitina seca para el intervalo de temperatura 20-80 °C, la dependencia de $\ln \sigma$ (σ es la conductividad evaluada a partir de las mediciones de impedancia) y del tiempo de relajación τ Vs. el recíproco de la temperatura puede describirse empleando la ecuación Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse (VFTH)[3]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad (3)$$

donde T es temperatura, σ_0 y τ_0 son factores pre-exponenciales, D es una constante del material y T_0 es la llamada temperatura de Vogel.

Resultados y Discusión.

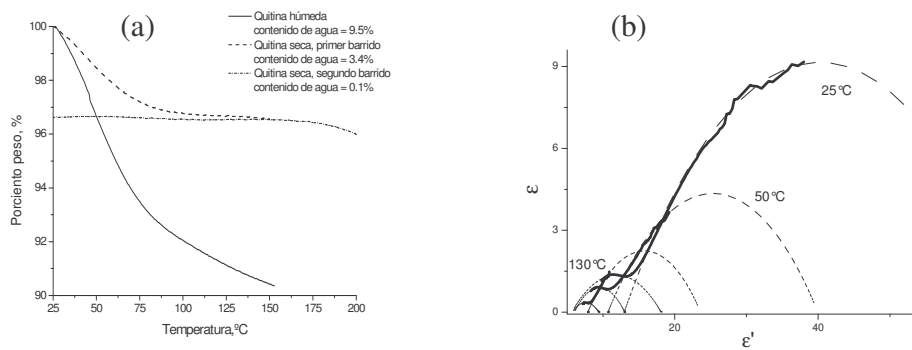


Fig. 1a. Resultados termogravimétricos para quitina con un peso inicial de 3 mg. El análisis comprende un primer calentamiento hasta 150°C, un enfriamiento a 20°C y un segundo calentamiento hasta 200°C. 1b diagrama de Argand para quitina húmeda

En este trabajo, se estudian tres tipos de películas de acuerdo a su contenido de humedad: (1) *Quitina húmeda*, esto es, muestras bajo condiciones normales de humedad (25% humedad, a 25°C), (2) *Quitina seca*: muestras tratadas térmicamente a 120°C por 24h y (3) *Quitina seca tratada térmicamente*: esto es, muestras de *quitina seca* con un segundo

tratamiento térmico en la celda de medición a 120°C durante 1 h seguido de un enfriamiento a 25°C y un calentamiento hasta 250°C.

La Figura 1(b) muestra el diagrama de Argand para quitina húmeda a diferentes temperaturas. La línea sólida representa los datos experimentales, con la corrección de σ_{dc} y la línea de puntos representa el ajuste con el modelo Cole-Cole mencionado anteriormente. Se muestra dos semicírculos bien definidos (uno a baja frecuencia en el intervalo de 10^0 - 10^3 Hz y otro en alta frecuencia en 10^4 - 10^8 Hz) con el centro desplazado abajo del eje de la abscisa ϵ' . En todo el intervalo de temperatura investigado, se pueden observar dos procesos de relajación definidos que pueden ser analizados de manera independiente. Un comportamiento similar es originado en quitina húmeda, presentando un proceso de relajación secundario en alta frecuencia, sin embargo, en las muestras húmedas este pico no esta bien definido lo que hace imposible el ajuste de esta relajación al modelo. De acuerdo a [4] en quitina húmeda como en otros polisacáridos, este proceso es una superposición de dos relajaciones: β y β_{wet} que se presentan de forma combinada en un proceso de relajación en común.

La figura 2a y 2b, muestran la dependencia tanto de la conductividad como del tiempo de relajación obtenido a partir del ajuste con el modelo Cole-Cole respecto del inverso de la temperatura para quitina húmeda y seca, claramente se puede observar la influencia ejercida por el agua sobre las propiedades eléctricas del material debido, se observa una diferencia significativa de la muestra que contienen agua respecto de aquella tratada térmicamente, en la muestra húmeda se presenta una disminución en la conductividad lo cual indica evaporación de agua aumentando de esta forma la resistencia del material debido a la ausencia de este compuesto. Para la muestra de quitina seca se muestran dos comportamientos: uno de 20-80°C que puede se descrito por la relajación tipo α la cual en algunos polímeros se ha relacionado con la transición vítrea [4,5,6], y un segundo de 80-180°C que presenta una dependencia lineal descrita por la relación de Arrhenius, para posteriormente registrarse un cambio en la pendiente arriba de 190°C indicando la temperatura de degradación del polímero[7,8].

El valor de la pendiente de estas curvas, las energías de activación en el intervalo de baja frecuencia (10^0 - 10^3 Hz), calculadas por la relación de Arrhenius (ec.2) se muestran en la Tabla I.

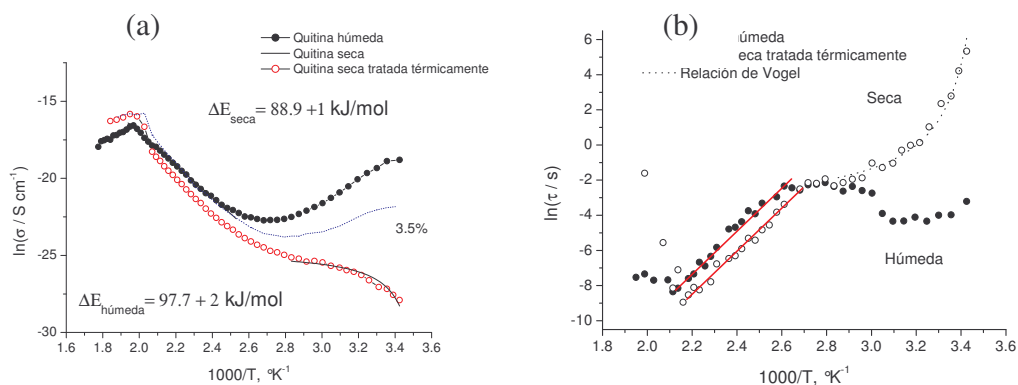


Fig. 2 (a) Dependencia de la conductividad de Vs. $1/T$ para quitina húmeda y seca. (b) Tiempo de relajación Vs. $1/T$ para quitina húmeda y seca (ajuste modelo Cole-Cole).

Tabla I. Parámetros para la relación tipo Arrhenius en el intervalo de temperatura 80°C-180°C en baja frecuencia.

	Conductividad		Tiempo de relajación (relajación σ) baja frecuencia	
Muestra	E_{ac} , kJ/mol	σ_0 ($S\,cm^{-1}$)	E_{ar} , kJ/mol	τ_0 (sec)
Húmeda	88.9 \pm 1	79.8 \pm 2.2	91.9 \pm 4.4	4.2 \pm 0.4 10^{-15}
Seca	97.7 \pm 2	379.9 \pm 1.7	96.3 \pm 3.3	1.9 \pm 0.3 10^{-15}

La alta energía de activación de este proceso de relajación de baja frecuencia esta en concordancia con el valor reportado en la literatura 95-110 KJ/mol encontrado en polisacáridos [4] y en quitosano [9]. La relación $\ln \tau$ versus $\ln \sigma$ (para quitina húmeda y seca muestran un comportamiento lineal Fig. 3 indica un proceso de relajación σ . Se han propuesto dos modelos para la interpretación de este proceso: el primero asume un proceso de difusión local de iones hidrógeno entre barreras de alto potencial y estos sistemas desordenados, y el segundo un trayecto conductor a través de un medio ambiente poco conductor en el material[4].

Los valores de los parámetros de la ecuación VFTH σ_0 , τ_0 , D y T_0 obtenidos por el ajuste no lineal de los datos experimentales en el intervalo de temperatura de 20-80°C son presentados en la Tabla II.

Tabla II. Parámetros para la relación tipo Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse en el intervalo de temperatura 20-80°C. Conductividad dc y tiempo de relajación

Parámetros VFTH	τ_0/σ_0	D	T_0 , K
Tiempo de relajación	3.34 10^{-2}	0.387	280.52
conductividad	1.64 10^{-11}	0.14	280.67

La ecuación de Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse usualmente describe el comportamiento de los polímeros cerca de la temperatura de transición vítrea (T_g) y para muchos polímeros usualmente la temperatura de Vogel (T_0) es menor en 50 K que la T_g [4,5,6]. Por lo que la temperatura de transición vítrea para quitina obtenida es de 57°C.

Empleando el mismo procedimiento descrito anteriormente para quitina se logro obtener la temperatura de transición vítrea para quitosano obteniéndose un valor de 65°C.

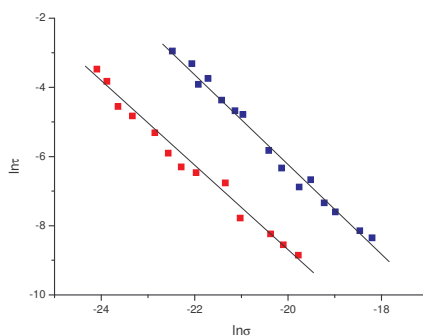


Fig. 3 Gráfica doble logarítmica para Conductividad Vs. Tiempo de relajación.

En las películas de quitina seca se puede presenta un proceso de relajación secundario en el intervalo de alta frecuencia (10^4 - 10^8 Hz) la cual muestra una dependencia tipo Arrhenius. A partir del valor de la pendiente de esta gráfica la energía de activación ($\Delta E = 46 \pm 1.6$ kJ/mol) y el factor pre-exponencial ($\tau_0 = 6.4 \cdot 10^{-16}$ sec) puede calcularse. Los valores obtenidos pueden relacionarse con los parámetros reportados en la literatura [4] para una relajación en quitina del tipo β ($\Delta E = 44.7$ kJ/mol, and $\tau_0 = 3.9 \cdot 10^{-16}$ sec). Este proceso de relajación secundario puede atribuirse a la dinámica local de la cadena principal asociada al movimiento molecular [4].

Adicionalmente, los termogramas para quitina húmeda se muestran en la Figura 3 para el primero (a) y segundo (b) barrido. El primer barrido se realiza de 10 °C a 120 °C con la finalidad de evitar la degradación del polímero, se observa la evaporación de agua con un pico endotérmico centrado 94.7 °C. Durante el segundo barrido es posible observar un pequeño cambio en la línea base en 76 °C, que representa el comportamiento típico de la transición vítrea.

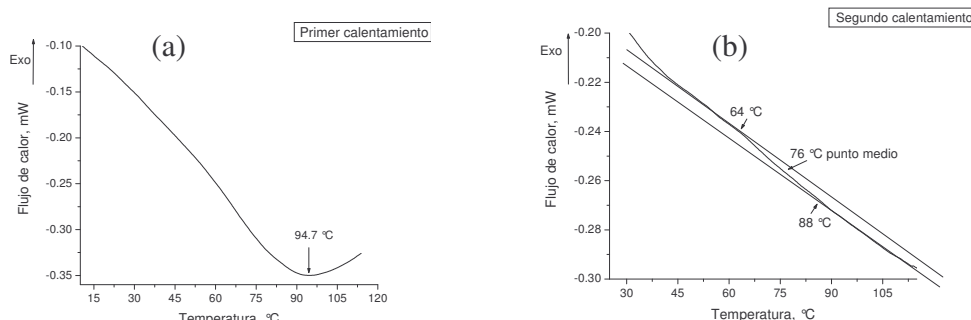


Fig. 3. Termogramas de DSC modulado para quitina. (a) quitina húmeda (primer calentamiento de 15-120°C) (b) quitina seca (segundo calentamiento de 25-200°C).

Conclusiones

La dependencia de las relajaciones térmicas se describe adecuadamente por la ecuación empírica VFTH. Se puede observar que la presencia de agua en este material influye de manera notable en sus propiedades eléctricas, especialmente en nuestros resultados se observa la ausencia de la relajación tipo α al registrarse contenidos de humedad superiores a 0.1%, al mismo tiempo que las muestras con contenidos menores a este valor, originan el proceso de relajación tipo σ confirmando de esta forma la influencia del agua en las propiedades eléctricas del material. Para el caso de muestras húmedas no fue posible la identificación del proceso de relajación β_{wet} originado por la humedad debido a la poca definición que presentan los picos de la relajación en alta frecuencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen a A. Mauricio-Sánchez M. C. Delgado-Cruz y J. A. Muñoz-Salas por su colaboración en las mediciones de impedancia eléctrica. Financiamiento del proyecto CONACyT 42728-Y es apreciado.

Bibliografía

1. Y. Dong, Y. Ruan, H. Wang, Y. Zhao, and D. Bi.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, 1553.
2. Raju, G. G. *Dielectrics in Electrical Fields*. Marcel Dekker Inc.: New York, 2003
3. Neagu, R. M.; Neagu, E.; Bonanos, N.; Pissisa, P. *J. Appl. Phys.* 2000, 88, 6669-6677.
4. Einfeldt, J.; Meißner, D.; Kwasniewski, A. *J. Non-Cryst. Solids* 2003, 320, 40–55.
5. Garcia, F.; Garcia-Bernabe, A.; Compan, V.; Diaz-Calleja, R.; Guzman, J.; Riande, E. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2001, 39, 286–299.
6. Compan, V.; Guzman, J.; Diaz-Calleja, R.; Riande, E. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1999, 37, 3027–3037.
7. Zhou, J.; Tzamalís, G.; Zaidi, N. A.; Comfort, N. P.; Monkman, A. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 2503–2508.
8. Jousseau, V.; Morsli, M.; Bonnet, A. *J. Appl. Polym. Sci* 2002, 84, 1848–1855.
9. Viciosa, M. T.; Dionisio, M.; Silva, R. M.; Mano, J. F. *Biomacromol* 2004, 5, 2073-2078